

STUDI EFEK MEMORI HIDROKSIDA GANDA TERLAPIS Zn-Al-NO₃

Tias Ernawati*, Roto**

*)Prodi Pendidikan IPA FKIP UST Yogyakarta

**)Jurusan Kimia FMIPA UGM Yogyakarta

Email:tias.ernawati@ustjogja.ac.id

ABSTRACT

Synthesis and memory effect's study of Zn-Al Layered Double Hydroxides (LDH) containing nitrite anion had been performed. Zn-Al-NO₃ LDH were synthesized by coprecipitating and hydrothermal methods with molar ratio of Zn:Al of 3:1. The conversion of Zn-Al-NO₃ LDH to corresponding mixed metal oxide were carried out by heating Zn-Al-NO₃ LDH at 400° C for 2 hours. The reconstruction of Zn-Al-NO₃ LDH were carried out by reacting the mixed metal oxide with solution of sodium nitrate 0,01 mol.

Zn_{0.702}Al_{0.298}(OH)₂(NO₃)_{0.298}·1.882H₂O were synthesized. Its mixed metal oxide were made. The results of XRD and FTIR analyses showed that Zn-Al-NO₃ LDH could be reconstructed after calcination. This work may enable to recycle and reuse of LDHs after the structure damaged.

Keywords: LDH, coprecipitating, hydrothermal, memory effect

PENDAHULUAN

Senyawa hidroksida ganda terlapis (HGT) yang juga dikenal dengan nama *hydrotalcite*, tergolong dalam salah satu kelas *anionic clays* yang secara umum dirumuskan $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, dengan M^{II} dan M^{III} adalah logam-logam divalen dan trivalen, sedangkan Aⁿ⁻ adalah anion antar lapisnya. Lapisan hidroksida dari HGT memiliki kesamaan struktur dengan *brucite*, Mg(OH)₂, dimana sebagian logam divalen pada lapisannya tersubstitusi oleh logam trivalen sehingga menghasilkan muatan positif, $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$. Muatan ini diseimbangkan oleh anion dan molekul air yang ada pada antar lapisnya (Roto *et al.*, 2007)

Pola hidup masyarakat yang semakin berkembang pada masa sekarang ini berdampak kepada naiknya tingkat pemenuhan kebutuhan hidup. Sehubungan dengan faktor ekonomi, lingkungan dan sosial, penggunaan material murni mulai bertambah secara dramatis. Faktor efektifitas serta efisiensi material menjadi dasar pemilihan penggunaan suatu material tertentu. Permintaan yang makin membesar sedangkan sumber alam yang mulai menipis mendorong para ahli untuk melakukan berbagai macam penelitian yang bertujuan menghasilkan material baru yang dapat menggantikan peran beberapa sumber alam tertentu. Sementara itu,

aktivitas kimia yang banyak bermunculan mulai menimbulkan masalah. Disamping melimpahnya produk berkualitas juga terdapat penumpukan limbah kimia yang tak kalah banyak jumlahnya. Kebutuhan akan material bersifat *reuse* dan *recycle* menjadi salah satu solusi terbaik.

Material HGT mampu mengikat anion dari dalam larutan melalui tiga cara, yaitu: adsorpsi, interkalasi melalui pertukaran anion serta interkalasi melalui struktur HGT yang telah dikalsinasi. Cara yang ke tiga ini dikenal sebagai "*memory effect*", dimana akan terjadi apabila HGT yang biasanya mengandung anion karbonat pada antar lapisnya dikalsinasi pada temperatur cukup tinggi untuk menghilangkan sebagian besar anionnya. HGT kemudian diletakkan pada larutan anion yang sama atau berbeda. Di dalam larutan akan terjadi rehidrasi dan rekonstruksi struktur lapisannya dengan adanya anion yang ada dalam larutan tersebut. Kemampuan HGT untuk memperbaiki strukturnya pada prinsipnya merupakan potensial untuk penggunaan kembali dan daur ulang suatu material, dimana akan menjadi faktor penting untuk proses skala besar.

Wright (2002) membandingkan penggunaan HGT Mg-Al sebelum dan setelah rekonstruksi untuk adsorpsi polutan organik berwarna pada perairan Bribe Island. HGT Mg-Al dapat menjernihkan warna perairan hingga

92%, sedangkan rekonstruksi HGT Mg-Al melalui metode *memory effect* mampu mengurangi kepekatan warna perairan sampai dengan 98%. Rekonstruksi HGT Mg-Al dapat dipakai hingga 3 kali absorpsi.

Penelitian ini bertujuan untuk mensintesis material HGT yang berasal dari garam alumunium nitrat dan seng nitrat dengan perbandingan mol 3:1, serta akan dipelajari mengenai pengaruh *memory effect* HGT dalam bentuk struktur campuran oksidanya. Material HGT akan disintesis dengan metode kombinasi antara proses kopresipitasi dan proses hidrotermal. Produk reaksi dianalisis dengan XRD dan FTIR, komposisinya ditentukan dengan metode gravimetri dan AAS. Struktur campuran oksida logam diharapkan dapat diperoleh dari proses pemanasan pada temperatur tinggi. Rekonstruksi struktur campuran oksida logam menjadi HGT kembali dilakukan dengan melarutkannya ke dalam 0,01 mol larutan natrium nitrat. Adanya sifat *memory effect* diharapkan dapat menjadikan HGT sebagai material yang *recycle* dan *reuse*.

METODOLOGI PENELITIAN

Material HGT diperoleh melalui metode kopresipitasi dengan cara mereaksikan sebanyak 100 mL larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 0,6 M, 100 mL larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 0,2 M dan 50 mL larutan NaOH 1,4 M. Sebelumnya, masing-masing larutan distirer pada ± 2000 rpm (15 menit) dan dialiri gas nitrogen. Selanjutnya $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ direaksikan sambil ditetesi NaOH. Campuran direaksikan ± 2 jam sambil distirer ± 1000 rpm dan dialiri gas nitrogen. Selanjutnya campuran dihidrotermal pada temperatur 100°C (± 15 jam). Padatan yang diperoleh diendapkan dengan sentrifuse selama 10 menit (± 3000 rpm). Endapan kemudian dicuci sebanyak dua kali menggunakan aquabides dengan cara mensentrifusanya selama ± 10 menit pada kecepatan ± 3000 rpm. Padatan yang telah dicuci dikeringkan dalam oven bertemperatur 80°C selama ± 20 jam.

Produk HGT Zn-Al- NO_3 dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X (Shimadzu XRD-6000), dengan kisaran sudut 2θ $2-70^\circ$. Gugus fungsional dari HGT dianalisis dengan spektrometer inframerah Shimadzu FTIR-8000 PC pada panjang gelombang 300-4000 nm. Analisis air bebas dilakukan dengan memanaskan sebanyak 0,20 gram HGT Zn-Al- NO_3 dalam kurs porselen selama 3 jam pada temperatur 105°C . Hasil pemanasan ini ditimbang dengan neraca analitik. Selisih berat

sampel sebelum pemanasan dan setelah pemanasan menunjukkan kuantitas H_2O bebas dalam produk HGT Zn-Al- NO_3 . Hasil penimbangan pada uji H_2O bebas dipanaskan kembali selama 3 jam dengan temperatur 180°C . Selisih berat sampel hasil uji H_2O bebas dengan berat setelah pemanasan menunjukkan kuantitas H_2O kristal dalam produk HGT Zn-Al- NO_3 . Komposisi Zn dan Al ditentukan melalui spektrometri serapan atom dengan metode kalibrasi absorbansi larutan HGT Zn-Al- NO_3 pada larutan standar Zn dan Al.

Struktur campuran oksida logam diperoleh dengan memijarkan 1,00 gram padatan HGT Zn-Al- NO_3 pada temperatur 400°C selama 2 jam. Produk kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X (Shimadzu XRD-6000), dengan sudut 2θ $2-70^\circ$.

Masing-masing sebanyak 0,10 gram padatan campuran oksida logam dilarutkan dalam 20 mL NaNO_3 0,01 mol sambil distirer pada laju 2000 rpm selama 24 jam. Suspensi dialiri gas nitrogen selama 2 jam. Berikutnya larutan dihidrotermal pada temperatur 100°C selama ± 15 jam. Endapan yang diperoleh dipisahkan dari larutan dan dicuci dengan aquabides sebanyak dua kali. Pemisahan endapan dan pencucian dilakukan dengan sentrifuse selama ± 10 menit pada kecepatan ± 3000 rpm. Padatan kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 80°C selama ± 20 jam sehingga diperoleh produk rekonstruksi HGT Zn-Al- NO_3 .

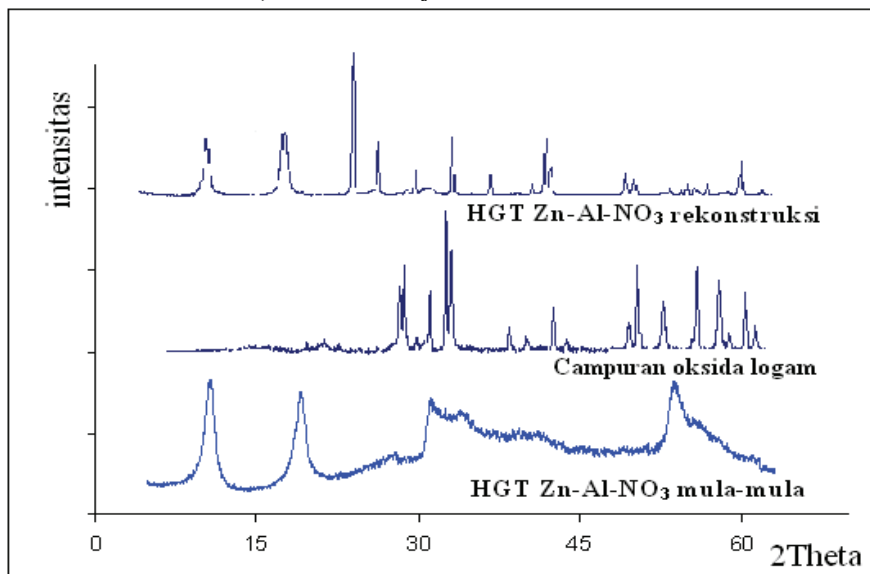
Produk rekonstruksi dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X (Shimadzu XRD-6000), dengan kisaran sudut 2θ $2-70^\circ$ dan spektrometer inframerah Shimadzu FTIR-8000 PC pada panjang gelombang 300-4000 nm, serta ditentukan komposisinya dengan gravimetri dan AAS.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi HGT Zn-Al- NO_3

Sintesis HGT Zn-Al yang dilakukan dalam penelitian ini menggunakan larutan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dan larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sehingga diperoleh anion nitrat sebagai anion penyeimbang muatan yang berada dalam antar lapis HGT Zn-Al. Hasil sintesis HGT Zn-Al dari garam NO_3 dengan metode stokiometri pada perbandingan mol 3:1 nampak pada difraktogram Gambar 1.1. Anion NO_3 ditunjukkan oleh *basal spacing* $d_{003} = 8,82 \text{ \AA}$ dan $d_{006} = 4,48 \text{ \AA}$. Difraktogram hasil penelitian ini memiliki kemiripan dengan difraktogram

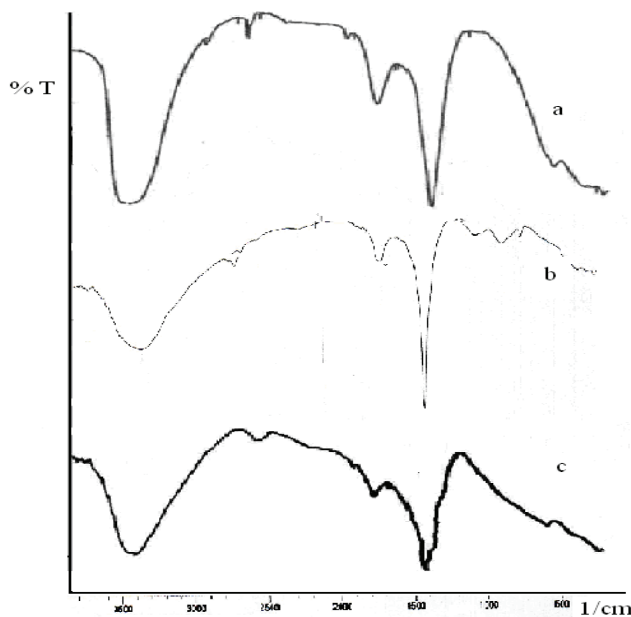
HGT Zn-Al yang disintesis oleh Xianmei *et al.*, (2007) dengan nilai $d_{003} = 8,82 \text{ \AA}$. (2003) dimana nilai $d_{003} = 8,79 \text{ \AA}$ dan Isyana



Gambar I.1 Difraktogram sifat *memory effect* HGT Zn-Al-NO₃

Karakterisasi menggunakan FTIR akan menunjukkan adanya gugus-gugus fungsional yang terkandung dalam HGT Zn-Al dari garam nitrat. Spektra ini merupakan salah satu data pendukung keberhasilan sintesis HGT Zn-Al

dari garam nitrat. Berikut di bawah ini adalah spektra hasil penelitian yang dibandingkan dengan spektra hasil penelitian oleh Praptono (2008) dan Xianmei *et al.*, (2003) yang terlihat pada Gambar I.2.



Gambar I.2 Spektra FTIR HGT Zn-Al dari garam NO₃ (a) Praptono (2008) (b) Hasil penelitian ini, (c) Xianmei *et al.*, (2003)

Anion nitrat pada daerah antar lapis HGT Zn-Al ditunjukkan adanya serapan kuat dan tajam pada daerah bilangan gelombang 1381,03 cm^{-1} . Vibrasi *stretching* gugus hidroksi pada lapisan HGT Zn-Al dan air pada daerah antar lapisnya ditunjukkan pada daerah bilangan gelombang 3448,72 cm^{-1} . Sedangkan vibrasi *bending* gugus hidroksi ditunjukkan

oleh serapan pada bilangan gelombang 1635,54 cm^{-1} . Sedangkan ikatan Zn-O-Al ditunjukkan dengan adanya pita serapan pada daerah bilangan gelombang 432,05 cm^{-1} dan 833,25 cm^{-1} .

Komposisi kimia unsur-unsur yang terkandung dalam suatu molekul akan menentukan rumus kimia molekul tersebut.

HGT Zn-Al dari garam nitrat memiliki rumus umum yaitu $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$, dimana M^{II} dan M^{III} adalah logam-logam divalen (Zn^{+2}) dan trivalen (Al^{+3}),

sedangkan A^{n-} adalah anion antar lapisnya (NO_3^-). Kandungan logam Zn, Al dan H_2O pada HGT dapat dilihat pada Tabel I.2.

Tabel I.1 Komposisi Zn, Al dan H_2O dalam HGT Zn-Al

Senyawa	Zn % b/b (mol)	Al % b/b (mol)	H_2O % b/b (mol)
HGT Zn-Al dari garam NO_3	15,56 (0,238)	% 2,734 (0,101)	% 11 % (0,611)

Dari data pada Tabel I.2 selanjutnya disusun rumus kimia lengkapnya berdasarkan persamaan untuk HGT ideal yaitu $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n}.mH_2O$. Hasil perhitungan yang disajikan pada lampiran menghasilkan rumus kimia untuk HGT Zn-Al dari garam nitrat yaitu

$Zn_{0,702}Al_{0,298}(OH)_2(NO_3)_{0,298}.1,882H_2O$. Berdasarkan rumus yang diperoleh, nilai Zn:Al mendekati nilai perbandingan ideal Zn:Al mula-mula yaitu 3:1. Hal ini dimungkinkan dapat terjadi karena $Zn(OH)_2$ dan $Al(OH)_3$ belum mengendap secara sempurna. Terbentuknya endapan dipengaruhi beberapa faktor, antara lain luas permukaan partikel, waktu kontak antar partikel serta suhu pada saat reaksi. Sementara itu untuk kandungan air bebas serta air kristal bernilai 2, hal ini telah sesuai dengan literatur, yaitu berkisar antara 1 sampai 6 molekul.

Berdasarkan *basal spacing* yang karakteristik dari difraktogram sinar-X, gugus fungsional yang ditunjukkan oleh FTIR, serta komposisi HGT oleh spektrometri serapan atom dan gravimetri yang mendekati nilai ideal, maka dapat dikatakan bahwa pada kegiatan ini telah berhasil disintesis HGT Zn-Al dengan anion nitrat sebagai anion penyeimbang muatan yang berada pada daerah antar lapis HGT.

Pembentukan dan analisis struktur campuran oksida logam

HGT Zn-Al- NO_3 adalah material anorganik yang tersusun berlapis yang terdiri atas logam Zn dan Al serta anion pengisi antar lapis yang berfungsi sebagai penyeimbang muatan positif dari logam tersebut. Pindahannya anion dan air pengisi antar lapis HGT Zn-Al- NO_3 akibat pemanasan di atas temperatur $300^\circ C$ menyebabkan rusaknya struktur HGT, bertambahnya volume pori dan bertambahnya luas area.

Campuran oksida logam dibuat dengan cara memanaskan HGT Zn-Al- NO_3 pada suhu

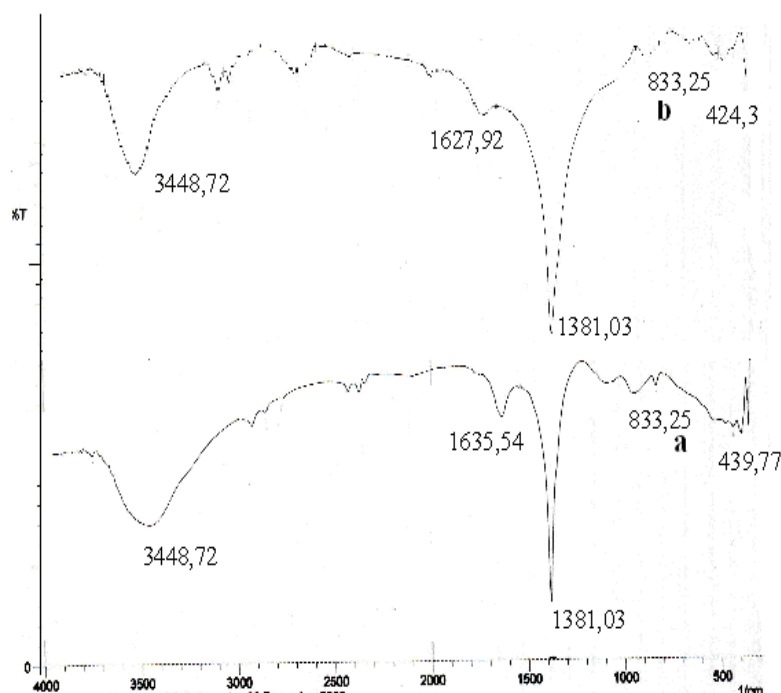
$400^\circ C$ selama 2 jam. Adanya pemanasan pada suhu yang tinggi menyebabkan tidak hanya hilangnya air bebas maupun air kristal pada HGT Zn-Al- NO_3 tetapi juga membentuk oksida dari HGT tersebut. Pemanasan HGT Zn-Al- NO_3 menghasilkan dari campuran oksida Al dan Zn. Difraktogram campuran oksida logam dapat dilihat pada Gambar I.1. Dari difraktogram dapat dilihat bahwa $d_{003} = 8,82 \text{ \AA}$ dan $d_{006} = 4,48 \text{ \AA}$ sudah tidak muncul lagi. Hal ini menandakan rusaknya struktur HGT akibat proses pemanasan.

Rekonstruksi (Efek Memori) HGT Zn-Al- NO_3

Melalui pelarutan campuran oksida logam ke dalam 0,01 mol larutan $NaNO_3$ selama 24 jam diperoleh produk HGT awalnya. Produk ini dikarakterisasi dengan XRD pada sudut 2θ $2-70^\circ$ dan FTIR pada panjang gelombang 300-4000 nm, serta ditentukan komposisinya dengan gravimetri dan AAS.

Difraktogram Gambar I.1 terlihat bahwa d_{003} dan d_{006} muncul kembali pada $7,69 \text{ \AA}$ dan $3,90 \text{ \AA}$. Hasil yang hampir sama ditunjukkan oleh Nindiyasari (2008) dimana nilai d_{003} HGT rekonstruksi adalah $7,69 \text{ \AA}$ dan $7,77 \text{ \AA}$. Pada saat terjadi pertumbuhan kristal HGT ternyata masih ada sisa oksida yang ditandai adanya difraksi 2θ pada $31,90^\circ$ dan $56,47^\circ$. Ini mengindikasikan bahwa reaksi kimia sering menyisakan reaktannya, dalam hal ini adalah campuran oksida logam.

Spektra FTIR menunjukkan hasil yang tidak berbeda secara signifikan antara HGT mula-mula dengan HGT hasil rekonstruksi. Sementara itu hasil verifikasi komposisi HGT rekonstruksi diperoleh rumus $Zn_{0,694}Al_{0,306}(OH)_2(NO_3)_{0,306}.0,217H_2O$ yang mana rumus ini tidak memiliki perbedaan yang cukup signifikan dengan rumus kimia HGT awalnya.



Gambar 1.3 Spektra FTIR (a) HGT mula-mula, (b) HGT rekonstruksi

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah berhasil disintesis HGT Zn-Al-NO₃ dengan rumus kimia $\text{Zn}_{0,702}\text{Al}_{0,298}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_{0,298} \cdot 1,882\text{H}_2\text{O}$ melalui metode kopresipitasi dan hidrotermal. Struktur campuran oksida logam diperoleh dengan memanaskan HGT pada temperatur 400 °C. Rekonstruksi HGT kembali dapat diperoleh dengan melarutkan padatan campuran oksida logam ke dalam 0,01 larutan NaNO₃. Keberhasilan proses rekonstruksi HGT Zn-Al- NO₃ merupakan pembuktian adanya sifat *memory effect* pada HGT sehingga HGT dapat dikembangkan sebagai material yang *recycle* dan *reuse*.

DAFTAR PUSTAKA

- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A., 1991, *Hydrotalcite Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Application*, *Catal. Today*, 11, 173-301.
- F. Prinetto, G. Ghiotti, R. Durand, D. Tichit, 2000, *Investigation of Acid-Base Properties of Catalysts Obtained from Layered Double Hydroxides*, *J. Phys. Chem*, 104, 11117-11126
- Isyana, N.A., 2007, *Kajian Adsorpsi Cr(iii) Dalam Limbah Sintetik Dan Limbah Industri Penyamakan Kulit Oleh Adsorben Zn/Al Hydrotalcite*, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta
- K. Ebitani, K. Motokura, K. Mori, T. Mizugaki, K. Kaneda, 2006, *Reconstructed Hydrotalcite as a Highly Active Heterogeneous Base Catalyst for Carbon-Carbon Bond Formations in the Presence of Water*, *J. Org. Chem.*, 71, 5440-5447
- Nindiyasari, F., 2008, *Sintesis Hydrotalcite Al-Fe(CN)₆ dan Zn-Al-Cr₂O₇ dari Zn-Al-NO₃ dan Zn-Al-Oac Melalui Reaksi Penukar Anion*, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Praptono, B., 2007, *Sintesis Zn/Al Hydrotalcite Terinterkalasi Fosfat Sebagai Adsorben Cd²⁺*, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta
- Roto, Tahir, I., dan Mustofa, 2003, *Zn-Al-Layered Double Hidroxide As Host Material for Sunscreen Compound of p-Aminobenzoic Acid*, *Indo. J. Chem.*, 7, 1-4.
- Wright, J., 2002, *Removal Of Organic Colours From Raw Water Using Hydrotalcite*, website http://www.chegue.uq.edu.au/ugrad/theses/2002/pdf/jai_wright_individual_inquiry.pdf, diakses September 2008
- Xianmei, X., Xia, A., Xiulan, W., dan Zhizhong, W., 2003, *Preparation*

Characterization and Application of ZnAlLa-Hydrotalcite-Like Compounds, J. Chem. Nat. Gas, 12, 259-263

- Z. An, W. Zhang, H. Shi, J. He, 2006, *An Effective Heterogeneous L-proline Catalyst for The Asymmetric Aldol Reaction Using Anionic Clays as Intercalated Support, J of Cat. 241 319–327*